

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90259

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平5-261536

(22) 出願日

平成5年(1993)9月24日

(71) 出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72) 発明者 新井 剛

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 中嶋 奈美子

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 時田 澄男

埼玉県浦和市神明1-7-9

(72) 発明者 勝部 昭明

東京都多摩市永山3-1-1-205

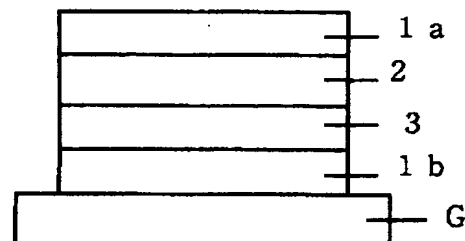
(74) 代理人 弁理士 小林 雅人 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 630nmより長波長における赤色発光を可能とした有機電界発光素子を提供する。

【構成】 本発明の有機電界発光素子は、電極と、該電極間に配された有機蛍光体層とより主として構成される有機電界発光素子において、前記有機蛍光体層がピオラントロン類をゲスト化合物として含むことを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

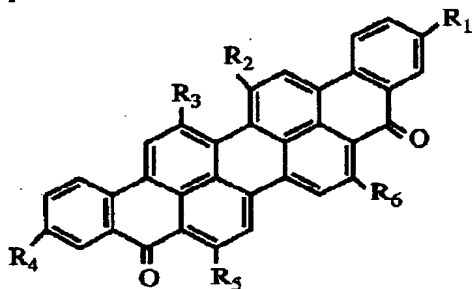
【請求項 1】 電極と、該電極間に配された有機蛍光体層とより主として構成される有機電界発光素子において、前記有機蛍光体層がビオラントロン類をゲスト化合物として含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 有機蛍光体層のホスト化合物が、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体トリフェニルアミン誘導体、キナクリドン誘導体又はポリビニルカルバゾールのいずれかである請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 電極間には、更に有機正孔輸送層及び／又は有機電子輸送層が配されている請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

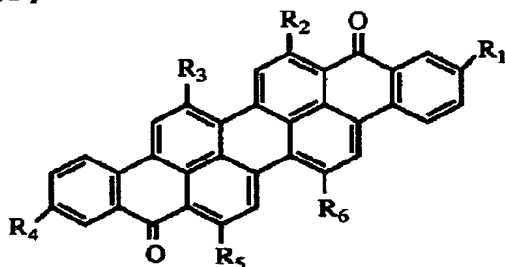
【請求項 4】 ビオラントロン類が、式、

【化 1】



又は、式、

【化 2】



(いずれの式においても、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は、同一或いは異っていて、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基や、フェニル基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基を示す)で示されるものである請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機化合物を電極間に積層することにより構成される電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電界発光素子の構造としては、例えば図 1 に示すように、陰極である金属電極 (1a) と陽極である透明電極 (1b) との間に、有機化合物からな

2

り互いに積層された有機蛍光体層 (2) 及び有機正孔輸送層 (3) を配した 2 層構造のものが知られている。或いは、図 2 に示すように有機正孔輸送層 (3) に代えて有機電子輸送層 (4) を配した 2 層構造のものが知られている。

【0003】 上記のように構成される有機電界発光素子の発光メカニズムとしては、陰極である金属電極から注入された電子と陽極である透明電極から注入された正孔との再結合によって、有機蛍光体層内に励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で外部に光を放出すると考えられている。尚、有機正孔輸送層は陽極から正孔を注入させ易くする機能と電子をブロックする機能を有しており、又、有機電子輸送層は陰極から電子を注入させやすくする機能を持っている。

【0004】 ところで、上記有機蛍光体のような有機色素分子が効率よく発光するのは、気体又は溶液のように色素濃度が希薄な場合であり、固体凝集状態では発光が困難であることが多く、又、発光が生じたとしても、二量体化又は多量体化した励起分子からのエキシマー発光のため、発光波長が長波長側にシフトするという問題がある。

【0005】 この問題に対し、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の有機エレクトロルミネッセンス材料をホスト化合物として、クマリン系化合物等の波長変換蛍光材料をドープすることにより、高効率の蛍光色素により発光効率が向上させ、且つ、蛍光色素を選択することにより発光波長の選択を可能とする方法が提案されており、実際にこの方法により、赤から緑色にかけての高輝度発光を得る例も見られる (欧州特許公開 0281381 号参照)。更に、この方法には、濃度消光を起こす蛍光色素や薄膜性の悪い蛍光色素も使用可能となる等の利点もあるといわれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来の有機化合物の組み合わせでは、一般に低電圧で発光をするけれども、発光波長の点に関しては、青色発光材料として知られているオキサジアゾール誘導体等における 470 nm 程度から、赤色発光材料として知られているペリレン誘導体等における 630 nm 程度までであり、更にその他種々の波長において発光をする有機電界発光素子の開発が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記のような従来技術を背景として、630 nm より長波長における赤色発光を可能とした有機電界発光素子を提供することを目的となされたもので、その構成は、電極と、該電極間に配された有機蛍光体層とより主として構成される有機電界発光素子において、前記有機蛍光体層がビオラントロン類をゲスト化合物として含むことを特徴とするものである。

【0008】以下、本発明を図1に示した構造の有機電界発光素子を例にとって詳細に説明する。

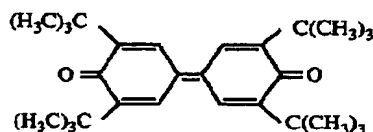
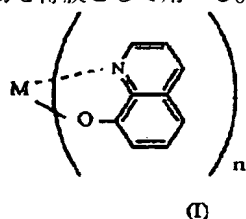
【0009】従来品と同様、(1a)は陰極としての金属電極であって、例えばアルミニウムによる2000Å程度の薄膜を用いることができ、更には、仕事関数が小さい金属、例えば厚さが約500Å以上のマグネシウム、インジウム、銀、マグネシウム-銀、マグネシウム-インジウム、リチウム-アルミニウム等の合金を用いることができる。

【0010】(1b)は陽極としての透明電極であって、例えばインジウムすず酸化物(以下、ITOと略す)による2000Å程度の薄膜を用いることができ、更には、仕事関数の大きい導電性材料として、例えばアルミニウム、金等の金属、ヨウ化銅等の無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性樹脂等を用いることができ、これらの膜厚は半透明となる程度でよく、例えば金を用いた場合1000Å程度であれば半透明になる。

【0011】上記陰極としての金属電極(1a)及び陽極としての透明電極(1b)の作製方法としては、スパッタリング法や真空蒸着法等を挙げることができ、又、導電性樹脂を使用する場合は、電解重合により直接基板上に薄膜状の電極を作製することができる。

【0012】上記金属電極(1a)と透明電極(1b)との間の透明電極(1b)側には、有機正孔輸送層

(3)が配されており、この有機正孔輸送層(3)には、例えばトリフェニルアミン誘導体であるN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンのような化合物を薄膜として用いる。尚、これらの化*



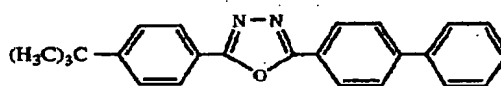
【0015】而して、本発明では、上記有機蛍光体層(2)がピオラントロン類をゲスト化合物として含むこと点に特徴があり、以上説明した金属電極(1a)、透明電極(1b)、有機正孔輸送層(3)及びこのピオラントロン類をゲスト化合物として含む有機蛍光体層(2)により本発明有機電界発光素子の一例を構成する。尚、ピオラントロン類は、そのみを有機蛍光体層(2)に用いても、濃度消光を起こすため、ほとんど発

*化合物は単独で用いても、必要に応じて混合して用いてもよい。更に耐熱性向上を目的としてキナクリドン、銅-フタロシアニン等の複素環化合物や、ポリビニルカルバゾール等の導電性高分子を用いることもできる。

【0013】又、上記有機正孔輸送層(3)の作製方法としては、例えば塗布法や真空蒸着法等を挙げることができ、塗布法の場合は、前記トリフェニルアミン誘導体を必要に応じ正孔のトラップにならないバインダー樹脂に分散した塗布溶液を作製し、スピンコート法等の方法により透明電極(1b)上に塗布し、乾燥させることにより有機正孔輸送層(3)とすることができ、又、導電性高分子でもジクロロメタンのような揮発性溶媒に溶かした者を同様にスピンコート法により塗布し、有機正孔輸送層とすることができ、真空蒸着法の場合は、前記トリフェニルアミン誘導体等を真空蒸着装置内に設置されたルツボに入れ、 6×10^{-6} Torr程度の真空度においてルツボを加熱し、前記トリフェニルアミン誘導体等を蒸発させ、ルツボ上に向きあわせて設置した透明電極の付いているガラス基板上に有機正孔輸送層(3)を形成すればよい。尚、有機正孔輸送層の膜厚は、500~1000Åが好ましい。

【0014】上記金属電極(1a)と透明電極(1b)との間の金属電極(1a)側には、有機蛍光体層(2)が配されており、この有機蛍光体層(2)としては、例えば、以下の式で示される8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(I)、ジフェニルキノロン誘導体(II)又はオキサジアゾール誘導体(III)、更には、トリフェニルアミン誘導体、キナクリドン誘導体、ポリビニルカルバゾール等がホスト化合物として用いられる。

【化3】



光は認められない。又、有機正孔輸送層(3)を形成するトリフェニルアミン誘導体、キナクリドン誘導体等の複素環化合物、ポリビニルカルバゾール等の導電性高分子を、ピオラントロン類をゲスト化合物として含む有機蛍光体層(2)とした場合、前記化合物(I)、(II)、(III)等は電子輸送層(4)として作用し、図2で示す構造の有機電界発光素子となる。

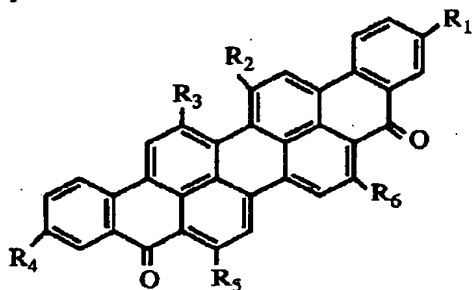
【0016】上記有機蛍光体層(2)にゲスト化合物と

(4)

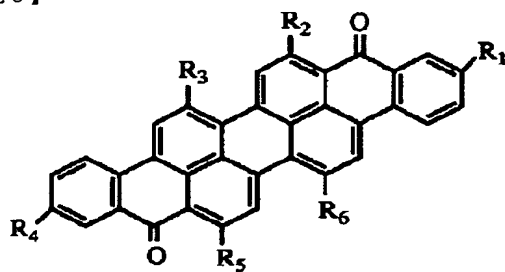
特開平 7-90259

5

して用いられるビオラントロン類としては、式、
【化 4】



又は、式、
【化 5】



6

で示されるものを使用することができる。

【0017】上記いずれの式においても、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は、同一或いは異っていて、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基や、フェニル基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基を示している。

【0018】上記式で表される化合物は、具体的には以下のような化合物を包含する。

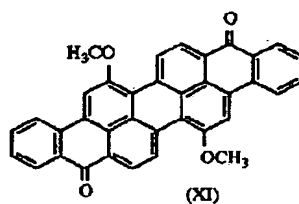
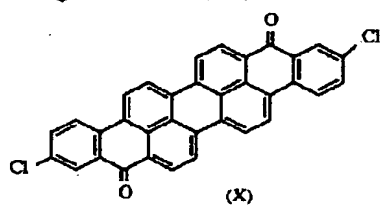
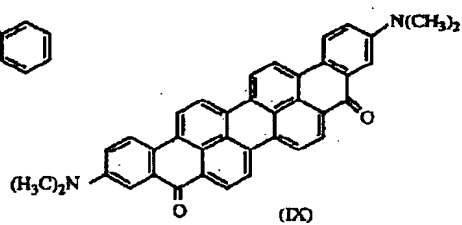
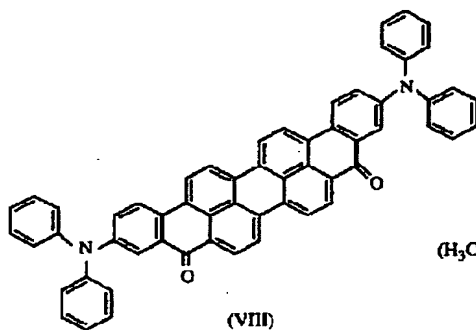
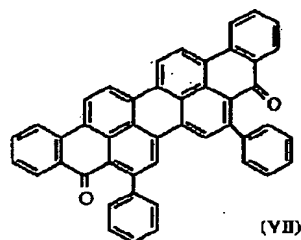
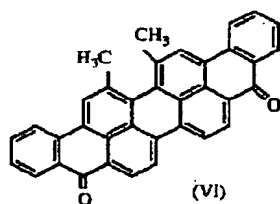
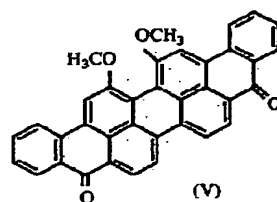
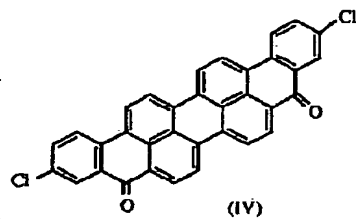
【化 6】

10

20

7

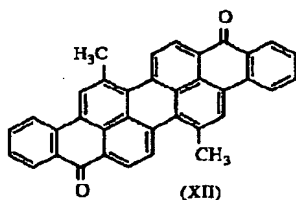
8



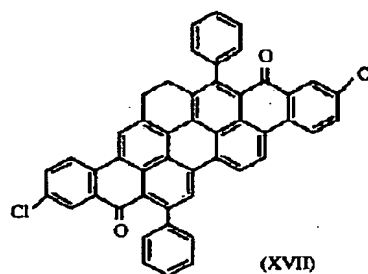
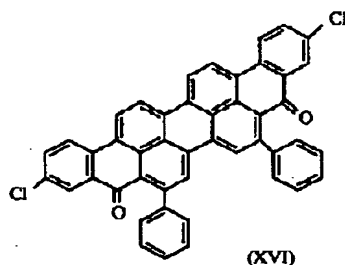
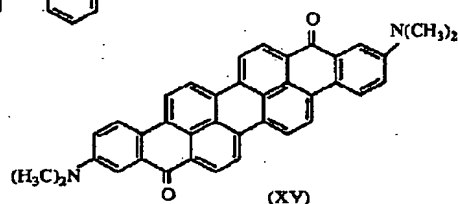
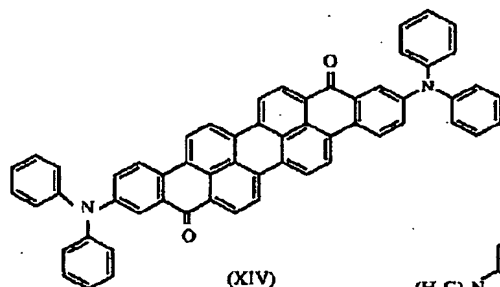
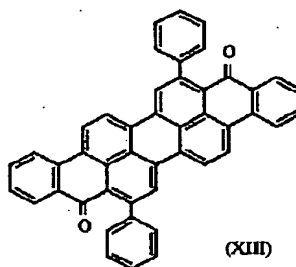
【化 7】

30

9



10



【0019】又、上記有機蛍光体層（2）は、例えば有機蛍光体層として、上記有機正孔輸送層（3）と同様の方法で形成できるが、ゲスト化合物をドーピングするので、通常は共蒸着法が用いられる。この場合、ゲスト化合物とホスト化合物とは異なるルツボを用い、別々に加熱を行ない蒸発させることが好ましく、ドーピングされる領域は、有機蛍光体層全体であっても、その一部分、特に有機正孔輸送層との界面付近であってもよい。尚、ゲスト化合物のドーピング量は、ホスト化合物に対して $10^{-3} \sim 10 \text{ mol} \%$ 程度が好ましく、有機蛍光体層（2）の膜厚は、 $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ が好ましい。

【0020】

【発明の効果】本発明による電界発光素子においては、有機蛍光体層がビオラントロン類をゲスト化合物として含むので、 630 nm より長波長の赤色発光が可能となる。

【0021】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0022】

【実施例】

実施例 1

膜厚 2000 \AA のITOからなる陽極が形成されたガラス基板、陰極である金属電極にはアルミニウム、正孔輸送層にはN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、及び、発光層には8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体とビオラントロンとを使用した。尚、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体とビオラントロンは異なる蒸着源から共蒸着し、この時の発光層中のビオラントロンの濃度は $0.5 \text{ mol} \%$ であった。以下の表1に正孔輸送層、発光層、及び陰極の成膜条件を示す。このようにして得た電界発光素子に 30 V の電圧を印加した。発光特性は、発光波長が 640 nm 、輝度が 45 cd/m^2 であった。

【表1】

	真空度 (T o r r)	蒸着速度 (Å/sec)	膜厚 (Å)
正孔輸送層	6×10^{-6}	3. 3	700
有機蛍光体層	6×10^{-6}	3. 3	700
陰極	6×10^{-6}	33. 3	2000

【0023】比較例

発光層としてビオラントロンを用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に電圧を印加しても、ほとんど発光は認められなかった。

【0024】実施例2

ゲスト化合物として、3, 12-ジクロロビオラントロン (I V) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が660 nm、輝度が10 cd/m²であった。

【0025】実施例3

ゲスト化合物として、16, 17-ジメトキシビオラントロン (V) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が655 nm、輝度が52 cd/m²であった。

【0026】実施例4

ゲスト化合物として、16, 17-ジメチルビオラントロン (V I) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が645 nm、輝度が43 cd/m²であった。

【0027】実施例5

ゲスト化合物として、6, 9-ジフェニルビオラントロン (V I I) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が658 nm、輝度が40 cd/m²であった。

【0028】実施例6

ゲスト化合物として、3, 12-ジ (ジフェニルアミノ) ビオラントロン (V I I I) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が683 nm、輝度が18 cd/m²であった。

【0029】実施例7

ゲスト化合物として、3, 12-ジ (ジメチルアミノ) ビオラントロン (I X) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が695 nm、輝度が22 cd/m²であった。

【0030】実施例8

ゲスト化合物として、イソビオラントロンを用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が620 nm、輝度が40 cd/m²であった。

【0031】実施例9

ゲスト化合物として、2, 11-ジクロロイソビオラントロン (X) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が640 nm、輝度が10 cd/m²であった。

【0032】実施例10

ゲスト化合物として、6, 15-ジメトキシイソビオラントロン (X I) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が635 nm、輝度が48 cd/m²であった。

【0033】実施例11

ゲスト化合物として、6, 15-ジメチルイソビオラントロン (X I I) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が625 nm、輝度が40 cd/m²であった。

【0034】実施例12

ゲスト化合物として、8, 17-ジフェニルイソビオラントロン (X I I I) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が638 nm、輝度が36 cd/m²であった。

【0035】実施例13

ゲスト化合物として、2, 11-ジ (ジフェニルアミノ) イソビオラントロン (X I V) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が670 nm、輝度が16 cd/m²であった。

【0036】実施例14

ゲスト化合物として、2, 11-ジ (ジメチルアミノ) イソビオラントロン (X V) を用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30 vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が677 nm、輝度が20 cd/m²であ

った。

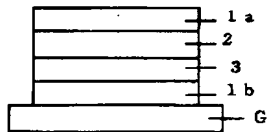
【0037】実施例15

ゲスト化合物として、3, 12-ジクロロ-6, 9-ジフェニルピオラントロン (XVI) をを用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が666nm、輝度が20cd/m²であった。

【0038】実施例16

ゲスト化合物として、2, 11-ジクロロ-8, 17-ジフェニルイソピオラントロン (XVII) をを用い、他は実施例1と同様の方法で電界発光素子を作製した。得られた電界発光素子に30vの電圧を印加することにより得た発光特性は、発光波長が648nm、輝度が17

【図1】



cd/m²であった。

【図面の簡単な説明】

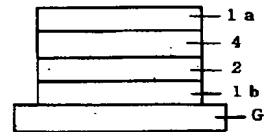
【図1】有機電界発光素子の構造の一例を示す断面図である。

【図2】有機電界発光素子の構造の別例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1a 陰極
- 1b 陽極
- 2 有機蛍光体
- 3 有機正孔輸送層
- 4 有機電子輸送層
- G ガラス基板

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成5年11月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

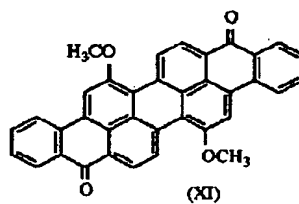
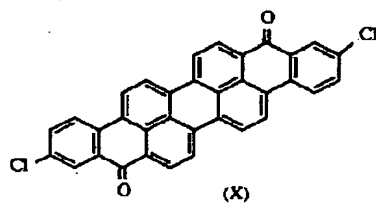
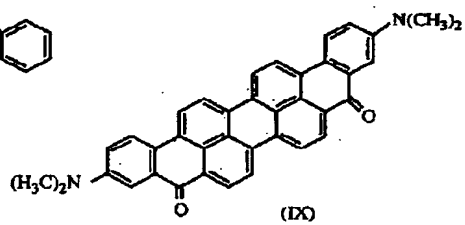
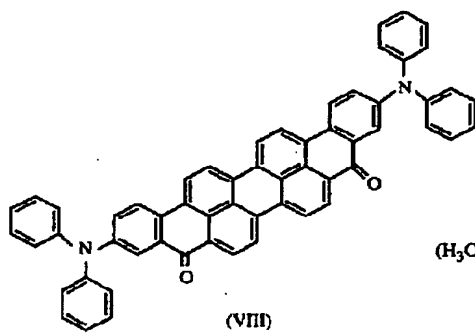
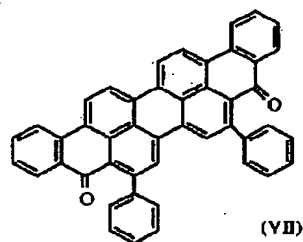
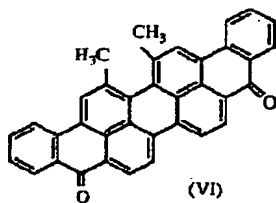
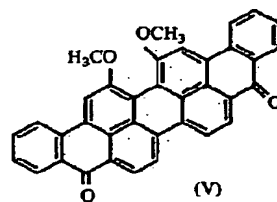
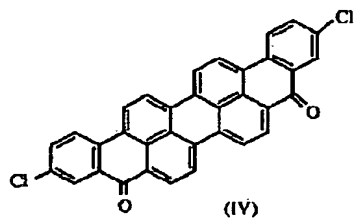
【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

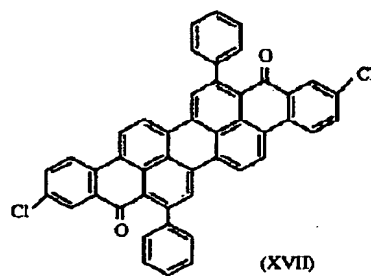
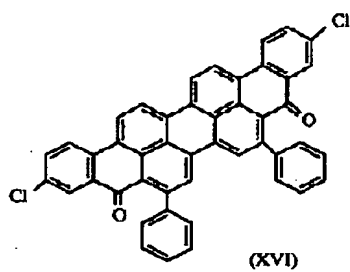
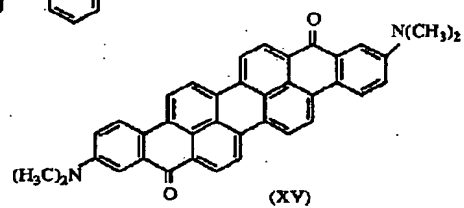
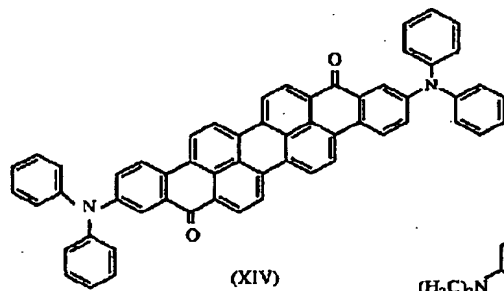
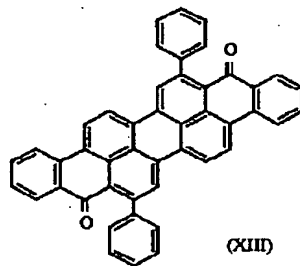
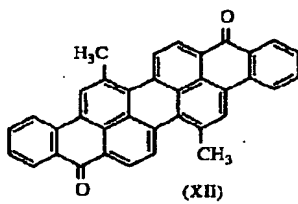
【補正内容】

【0018】上記式で表される化合物は、具体的には以下のような化合物を包含する。

【化6】



【化7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.